

대한민국 특허청
KOREAN INTELLECTUAL
PROPERTY OFFICE

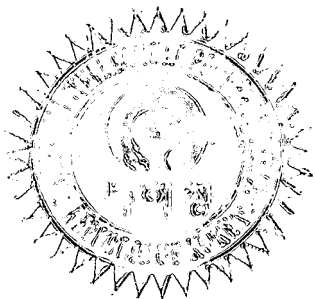
별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원번호 : 10-2003-0039176
Application Number

출원년월일 : 2003년 06월 17일
Date of Application JUN 17, 2003

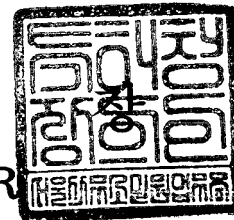
출원인 : 한국화학연구원 외 1명
Applicant(s) KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY, et



2003 년 08 월 26 일

특 허 청

COMMISSIONER



	【서지사항】
【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2003.06.17
【발명의 명칭】	실리카 마이크로캡슐의 제조방법
【발명의 영문명칭】	A preparation method of silica microcapsule
【출원인】	
【명칭】	한국화학연구원
【출원인코드】	3-1998-007765-1
【출원인】	
【명칭】	주식회사 유니테크
【출원인코드】	1-2003-022986-6
【대리인】	
【성명】	허상훈
【대리인코드】	9-1998-000602-6
【포괄위임등록번호】	1999-004160-2
【포괄위임등록번호】	2003-041577-8
【발명자】	
【성명의 국문표기】	석상일
【성명의 영문표기】	SEOK,Sang Il
【주민등록번호】	590717-1682612
【우편번호】	305-345
【주소】	대전광역시 유성구 신성동 한울아파트 110동 104호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	안복엽
【성명의 영문표기】	AHN,Bok Yeop
【주민등록번호】	710502-1816911
【우편번호】	305-345
【주소】	대전광역시 유성구 신성동 155번지 15통 3반
【국적】	KR
【심사청구】	청구

【취지】

특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인
허상훈 (인)

【수수료】

【기본출원료】 20 면 29,000 원

【가산출원료】 0 면 0 원

【우선권주장료】 0 건 0 원

【심사청구료】 6 항 301,000 원

【합계】 330,000 원

【감면사유】 중소기업

【감면후 수수료】 165,000 원

【첨부서류】

1. 요약서·명세서(도면)_1통 2. 중소기업기본법시행령 제2조에 의한 중소기업에 해당함을 증명하는 서류_1통

【요약서】**【요약】**

본 발명은 실리카 마이크로캡슐의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 무기물인 실리카로 코어물질을 마이크로 사이즈의 크기로 캡슐화하는 방법에 관한 것으로서 테트라에틸오르쏘실리케이트(TEOS)를 가수분해 촉매가 포함된 수용액에 첨가하여 가수 분해도를 조정하여 친수성 혹은 친유성 특성을 부여하는 선구물질을 제조한 후, 여기에 코어물질과 내부 겔화제로 작용하는 아미노프로필트리알콕시실란(APS : AminoPropyltrialkoxysilane)을 일정량 혼합하여 용해하고, 이 용액을 코어물질과 반대되는 극성을 가지는 용액에 유화분산시켜 에멀전 계면에서 일어나는 졸-겔 반응을 이용하여 코어물질이 실리카 피막으로 둘러 쌓이도록 마이크로캡슐화하는 기술로서, 암모니아수와 같은 알칼리를 겔화제로 사용하는 기존 방법에 비하여 환경오염이 적고, 코어물질의 선택에 있어서도 친수성 또는 소수성 및 유기 또는 무기 물질의 구분 없이 모두 적용이 가능한 실리카 마이크로캡슐의 제조 방법에 관한 것이다.

【대표도】

도 1a

【색인어】

졸-겔, 실리카, 마이크로캡슐

【명세서】**【발명의 명칭】**

실리카 마이크로캡슐의 제조방법 {A preparation method of silica microcapsule}

【도면의 간단한 설명】

도 1a는 본 발명의 실시예 1에 따른 자외선 흡수제(옥틸메톡시신나메이트)가 코어물질로 함유된 실리카 마이크로캡슐에 대한 전자 현미경(SEM) 사진이고,

도 1b는 본 발명의 실시예 1에 따른 자외선 흡수제(옥틸메톡시신나메이트)가 코어물질로 함유된 실리카 마이크로캡슐의 UV/Vis 자외선 흡수 분광도를 나타낸 그림이다.

【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

<3> 본 발명은 실리카 마이크로캡슐의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 무기물인 실리카로 코어물질을 마이크로 사이즈의 크기로 캡슐화하는 방법과 관련한 것으로서 테트라에틸오르쏘실리케이트(TEOS)를 가수분해 촉매가 포함된 수용액에 첨가하여 가수 분해도를 조정하여 친수성 혹은 친유성 특성을 부여하는 선구물질을 제조한 후, 여기에 코어물질과 내부 겔화제로 작용하는 아미노프로필

트리알콕시실란(APS : AminoPropyltrialkoxysilane)을 일정량 혼합하여 용해하고, 이 용액을 코어물질과 반대되는 극성을 가지는 용액에 유화분산시켜 에멀전 계면에서 일어나는 졸-겔 반응을 이용하여 코어물질이 실리카 피막으로 둘러 쌓이도록 마이크로캡슐화하는 기술로서, 암모니아수와 같은 알칼리를 겔화제로 사용하는 기존 방법에 비하여 환경오염이 적고, 코어물질의 선택에 있어서도 친수성 또는 소수성 및 유기 또는 무기 물질의 구분 없이 모두 적용이 가능한 실리카 마이크로캡슐의 제조 방법에 관한 것이다.

<4> 마이크로캡슐이란 피막이나 코팅에 의해 코어물질이나 활성물질을 포함하는 작은 입자를 의미하며, 캡슐 입자 크기에 따른 정확한 분류는 없지만 일반적으로 $1\mu\text{m}$ 이하는 나노 캡슐, $1000\mu\text{m}$ 이상은 마크로 캡슐이라 하며, 이 두 영역의 사이에 있는 크기를 마이크로캡슐이라 부른다. 캡슐화 기술은 그 적용 목적에 따라 각기 다르지만 일반적으로 코어물질을 외부 환경으로부터 물리·화학적으로 보호, 격리하여 맛 냄새 등의 차단 혹은 은폐(약제, 식품 등)하거나, 방출특성을 제어(향료, 약제 등)하여 서방화 하거나 또는 코어물질의 성상을 변화하여 취급하기 좋게(용액 상 코어물질의 경우)하고 있다. 보다 넓은 의미로서는 두 재료가 계면 안정화 재료로 분리된 상태, 예를 들어 비극성 오일이 극성 용매에 안정적으로 분산된 것도 마이크로캡슐화 기술로 분류되고도 있다.

<5> 현재 마이크로캡슐화된 형태로 사용되는 코어물질은 접착제, 농약, 세포, 효소, 향료, 의약, 잉크 등이 있으며, 이것은 코어물질을 캡슐화 함에 의해 서방성, 안정성, 보관성 등의 기능을 부여하여 지속 방출성을 가지는 의약품, 농약, 향료, 감압 복사지 및 감압형 접착제 등으로 사용하기 위한 것이다.

<6> 특히 화장품에는 자외선에 의한 피부 손상을 최소화하기 위하여 자외선 차단 지수값(SPF)을 올린 기능성 화장품에 대한 요구가 증대하고 있다. 그러나 높은 SPF를 주기 위하여 자외선 흡수제로 알려진 유기물을 다량 혼입하면 화장품으로서의 감성 혹은 피부 손상의 또 다른 원인이 될 수 있다. 이에 따라 기능은 손상시키지 않으면서 사용감과 안정성, 보존성을 만족시키는 한 방법으로서는 기능성 원료의 마이크로 혹은 나노 캡슐화 및 서방화 기술이 중요하다.

<7> 지금까지 코어물질을 캡슐화하는 피막(shell) 물질로는 고분자 혹은 왁스 등과 같이 유기물질이 사용되었으며, 캡슐화 방법으로는 두 극성이 다른 계면에서 단량체가 만나 중합이 일어나게 하여 캡슐화하는 계면 중합법과 동시 중합법, 상분리법, 액상 건조법 및 단순 표면 코팅법 등이 오래전부터 잘 알려져 있으며 주로 약물의 전달 매체로 연구되어 왔다. 하지만 이들 고분자 피막재료는 화학적 안정성, 내열성 및 강도가 약하므로 적용 용도에 따라서는 사용에 제한이 따르며, 피막 자체의 다공성 제어가 어려워 서방성 부여가 용이하지 않다. 본 발명에서는 이러한 고분자 피막 재료가 아닌 순수 무기물인 실리카로서 코어 물질을 둘러싸는 피막 재료로 하여 코어물질을 마이크로캡슐화한 기술에 관한 것으로서 일반 유기 재료가 가진 상기 단점의 개선이 가능하다.

<8> 단순히 실리카로 속이 빈 캡슐 형태의 입자 제조법은 다수 알려진바, F. Caruso 등은 미리 매질에 분산된 고분자 미립구 표면에 실리카를 정전기적으로 부착시킨 후 내부의 고분자를 태우는 방법[Chem. Mater., 11, 3309 (1999)]을 보고 하였으며, S. Schacht 등은 양이온 계면활성제로 O/W형 마이셀을 만들고 이 표면에 음이온성 실리카를 흡착시킨 후 내부의 계면활성제를 태우는 방법

[Science, 273, 768(1996)]을 보고하였다. 이 방법에 의해 제조된 미립구를 이용하여 유기 코어물질을 캡슐화하기 위해서는 숙인 빈 형태의 실리카 입자를 다시 유기물을 녹인 용매에 침투시키는 방법을 사용하여야 하며, 코어물질의 서방성 기능 부여를 위하여 다시 실리카 캡슐의 표면에 고분자를 코팅하는 등 서방성 기능 부여에 제한을 가진다.

<9> 또한, 일본특허공개 평13-38193호 및 평11-29318에서는 테트라에틸오르쏘실리케이트(TEOS)를 녹인 오일과 코어물질 및 산이 녹아 있는 수용액을 이용하여 오일이 코어물질로 캡슐화된 구형의 실리카 미립구를 제조하였다. 그러나 이 방법은 원리상으로 유기 고분자 캡슐화 방법에서와 같이 코어물질을 동시에 캡슐화하는 것이 가능하나 캡슐 입자 사이즈를 줄이기 다량의 계면활성제를 사용하여 제거가 어렵거나, 수용성 코어물질의 캡슐화는 불가능한 문제점을 가지고 있다.

<10> 본 발명에서 피막(shell) 재료로 사용하는 실리카는 대표적인 무기 재료의 하나로서 고온 및 화학적 안정성이 우수하고, 가시광선 영역에서 투명성을 가지고 있는 재료이며, 구형 분말은 반도체 봉지제용 에폭시 등의 각종 충전제, 마이크로업 화장품용 첨가제 등에 많은 용도를 가지고 있다. 특히 실리카는 실리콘 알콕시드나 물유리와 같은 액상의 원료를 이용하여 다양한 형태로 가공이 용이한 장점을 가지고 있다. 이를 위하여 거의 대부분 졸-겔 기술을 활용하고 있는데, 졸-겔 기술은 이름이 의미하는 바와 같이 용액상에서 가수분해되어 생성된 입자 형태의

줄 혹은 고분자 형태의 줄이 액체상에서 연속적인 망목 구조상으로 결합하여 겔화하는 공정을 이용하는 기술을 지칭하고 있다. 줄-겔 기술에서 용액상의 줄로부터 고체상으로 빠른 겔화를 유도하기 위하여 염기성 재료를 촉매로 사용하는데, 마이크로캡슐 제조 후 캡슐을 제거한 후 용매에 남아 있는 염기성 촉매는 환경오염 물질로 작용하므로 적절한 방법으로 처리되어야 하며 많은 비용이 소요되거나, 처리 규제에 의하여 적용 자체가 어려운 경우도 있다.

<11> 따라서, 무기물인 실리카를 이용하여 줄-겔 반응으로 마이크로캡슐화하는 기술에 있어 염기성 겔화제의 유출이 최소화 되어 환경오염이 적으면서, 수용성이나 지용성 코어물질 모두를 캡슐화 하는 기술은 그 활용가치가 매우 클 것으로 기대된다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<12> 이에, 본 발명자들은 코어물질로서 지용성이나 수용성 모두 적용이 가능하며, 겔화제인 알칼리에 의한 수처리 부담을 최소화하는 실리카 마이크로캡슐의 제조방법을 개발하고자 연구 노력하였다. 그 결과, 실리카 마이크로캡슐을 위한 선구물질을 미리 친수성 혹은 친유성으로 특성을 조정하고, 겔화 유도제로 아미노프로필트리알콕시실란을 일정량 혼합하고, 코어물질과 반대되는 극성을 가지는 용액에 소량의 계면 활성제를 분산 안정화제로 가하여 유화하고 에멀전 계면에서 일어나는 줄-겔 반응을 이용하여 코어물질이 실리카 피막으로 둘러 쌓이도록 마이크로캡슐화하면, 암모니아수와 같은 알칼리를 겔화제로 사용하는 기존 방법에 비하여

환경오염이 적고, 실리카 졸 용액의 특성 제어에 의해 코어물질의 선택에 있어서도 친수성 또는 소수성 및 유기 또는 무기 물질의 구분 없이 모두 적용이 가능한 실리카 마이크로캡슐을 제조할 수 있음을 알게되어 본 발명을 완성하게 되었다.

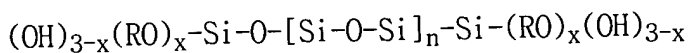
<13> 따라서, 본 발명은 테트라에틸오르쏘실리케이트(TEOS)를 이용하여 미리 가수 분해 정도를 제어하고, 여기에 겔화제로서 아미노프로필트리알콕시실란을 일정량 혼합하는 방법으로 피막 재료가 실리카인 마이크로캡슐의 제조방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

【발명의 구성 및 작용】

<14> 본 발명은 가수분해 촉매가 포함된 수용액에 테트라에틸오르쏘실리케이트(TEOS)를 첨가하여 다음 화학식 1로 표시되는 선구 물질이 포함된 선구 용액을 제조한 후,

<15> 상기 선구 용액에 코어물질과 아미노프로필트리에폭시실란을 첨가하고, 이를 코어물질과 반대되는 극성을 가지는 용액에 유화 분산시켜 계면에서 졸-겔 반응이 일어나도록 하여 코어물질이 함입되도록 하는 실리카 마이크로캡슐의 제조방법을 그 특징으로 한다.

<16> 【화학식 1】



- <17> 상기 화학식 1에서, 상기 R은 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기를 나타내고, x는 1, 2 또는 3을 나타내며, n은 100 ~ 1,200의 정수를 나타낸다.
- <18> 이와 같은 본 발명을 더욱 상세히 설명하면 다음과 같다.
- <19> 본 발명은 테트라에틸오르쏘실리케이트의 가수 분해 정도와 중합도를 제어하여 친수성 혹은 친유성 특성을 가지도록 상기 화학식 1로 표시되는 선구물질을 제조한 후, 여기에 친수성 혹은 친유성 코어물질과 졸의 겔화 유도제로 아미노프로필트리알콕시실란을 일정량 혼합하여 별도의 알칼리성 겔화제를 사용하지 않고도 코어물질이 함입된 실리카 마이크로캡슐을 효과적으로 제조하는 방법에 관한 것이다.
- <20> 본 발명에서 특징적으로 사용하는 상기 화학식 1로 표시되는 선구물질은 가수 분해 정도와 중합도를 조정하여 친수성 코어물질 혹은 친유성 코어물질과 잘 혼합되게 한 것으로서 분자량이 Mw로 1,000 ~ 9,000이다.
- <21> 본 발명에 따른 실리카 마이크로캡슐의 제조방법을 그 공정별로 구분하여 나타내면 다음과 같은 바, (1) 가수분해 촉매를 포함한 수용액에 특정 비율의 테트라에틸오르쏘실리케이트를 단계적으로 첨가하여 가수 분해하는 방법으로 친수성 혹은 친유성을 가지면서 특정 분자량을 가지는 상기 화학식 1로 표시되는 선구물질을 포함하는 캡슐용 선구 용액을 제조하는 공정; (2) 상기한 선구 용액에 코어물질과 아미노프로필트리알콕시실란을 일정량 혼합하는 공정; (3) 상기 혼합액을 코어물질과 반대되는 극성을 가지는 용액에 유화 분산하여 에멀전을 형성한 후 아미노프로필트리알콕시실란에 의하여 자체 촉매작용으로 졸-겔 반응이 진행되어 코어물질이 함입된 구형 실리카 마이크로캡슐을 제조하는 공정이 포함된다.

<22> 이하, 본 발명의 제조방법을 각 공정별로 보다 상세하게 설명하면 다음과 같다.

<23> 먼저, 가수분해 촉매에 테트라에틸오르쏘실리케이트를 0.3 ~ 3.0 당량비로 균일한 용액 상태가 유지되도록 천천히 첨가한 후 12 시간 더 교반 반응하여 가수 분해 및 축중합으로 1,000 ~ 9,000 분자량을 가지도록 한 다음, 부산물로 생성된 에탄올 등의 알콜류를 감압 증류방법으로 제거하여 투명한 점성이 있는 선구 용액을 제조한다. 만일 첨가되는 테트라에톡시오르쏘실리케이트의 첨가 속도가 매우 빠르게 되면 가수분해 촉매를 포함하고 있는 이온 교환수에 W/O 형태의 에멀전이 생성되며, 선구 용액이 아닌 입자를 생성하게 되어 투명한 점성이 있는 용액상의 선구 물질을 제조할 수 없게 된다. 또한, 테트라에톡시오르쏘실리케이트의 사용량이 0.3 당량비 미만이면 선구 용액이 겔링되어 코어물질과 혼합할 수 없으므로 캡슐화에 적용할 수 없게 되며, 3 당량비를 초과하면 캡슐 제조 공정에서 겔화 속도가 매우 느려 구형 캡슐의 제조가 어렵게 된다.

<24> 상기에서, 가수분해 정도 및 중합도는 상기 화학식 1에서 x 및 n 으로 표시될 수 있는 바, x의 값이 큰 즉, 가수분해 정도가 낮은 선구 용액은 지용성 코어 물질과 잘 혼합되며, 반대로 x의 값이 낮은 선구 용액은 수용성 코어물질과 잘 혼합하므로 코어물질의 극성과 반대의 용매에 계면 활성제를 소량 가하여 에멀전을 만들고, 코어물질에 미리 혼합한 아미노프로필트리알콕시실란에 의하여 서서히 겔화되어 실리카 마이크로캡슐이 형성된다. 이때, 선구 용액/코어물질/아미노프로필트리알콕시실란 혼합용액은 반대되는 극성을 가지는 용매에 대하여 5 ~ 30 중량부 범위로 혼합하도록 하는 바, 상기 사용범위 미만으로 혼합되면 캡

슐 제조량에 대한 용매의 사용량이 증가하므로 폐기되는 용매가 증가하게 되며, 사용범위를 초과하여 사용되면 캡슐 제조량은 증가하지만 응집현상이 심하게 일어나며 캡슐의 구형도가 저하되는 현상이 있다. 그러므로 실리카 캡슐내의 코어물질은 가수 분해되고 중합된 실리카 선구 용액에 대하여 5 ~ 50 중량부 범위로 사용하는 것이 실리카 마이크로캡슐 내부에의 함입에 유리하다.

<25> 실리카 마이크로캡슐 내부에 함입되는 코어물질의 선택에 있어, 본 발명에서는 크게 구매를 받지 않으며 염료, 향료, 의약 등의 유기물 또는 매질에 분산된 Ag, TiO₂ 등의 무기물은 물론 친수/소수 특성의 것을 모두 적용이 가능하다.

<26> 그리고, 상기 아미노프로필트리알콕시실란은 내부 겔화제로 사용되는 것으로 가수 분해되고 중합된 실리카 선구 용액과 코어물질의 함에 대하여 0.5 ~ 5 중량부 범위로 사용하며, 만일 그 사용량이 0.5 중량부 미만이면 겔화속도가 느려 캡슐의 구형도가 저하되거나 응집현상이 심하게 일어나며, 5 중량부를 초과하면 에멀전 공정에 투입하기 전 겔화되는 문제가 있다. 특히, 본 발명은 겔화제로 아미노프로필트리알콕시실란을 사용하여 자체 겔화 반응 유도제로 사용한 특징에 의해 종래 알카리를 사용하는 방법에 비하여 환경오염이 적고, 코어물질의 선택도 친수성 또는 소수성 및 유기 또는 무기 물질의 구분 없이 모두 적용이 가능하다.

<27> 또한, 코어물질과 반대되는 극성을 가지는 용매로서 수용액을 사용하는 경우에는 필요에 따라 폴리비닐알콜, 소듐도데실설페이트 등과 같은 유기분산제를 용매에 대하여 0.1 ~ 1 중량부 첨가함으로서 제조된 실리카 마이크로캡슐 입

자의 응집을 최소화할 수 있으며, 마이크로 입자의 크기도 작게 조정 가능하다.

<28> 최종적으로 제조된 실리카 마이크로캡슐은 여과장치를 이용하여 여과하고, 세척한 다음 상온 건조한다.

<29> 이상에서 설명한 본 발명의 제조방법에 따르면 다양한 특성의 코어물질을 용이하게 실리카 마이크로캡슐화 할 수 있다. 또한 실리카 캡슐제는 유기 고분자 캡슐제와 다르게 다공성을 부여하기가 용이하므로 코어물질이 휘발성 또는 용매용해성이 있는 물질인 경우 캡슐피막의 세공을 통하여 서서히 캡슐 밖으로 휘발 또는 용출되어 나오는 서방성 기능을 쉽게 부여할 수 있다. 그리고, 유기물이 코어물질로 함입된 실리카 마이크로캡슐은 열처리를 통하여 수 μm 에서 수 백 μm 크기의 속이 빈 형태의 실리카 마이크로 미립구로도 제조할 수 있는 데 이 방법으로 제조되는 미립구는 기존에 알려진 방법과 달리 다양한 크기의 미립구 제조가 가능하여 여러 가지 물질의 담체 뿐만 아니라 단열재나 방음재 등으로 적용이 가능하다. 또한, 무기물이 코어물질로 함입된 실리카 마이크로캡슐의 경우 유기 또는 무기 결합제에 분산하여 코팅제 등으로 적용될 수 있다. 상기한 바와 같이, 본 발명의 마이크로캡슐화 방법은 산업적으로 그 적용범위가 광범위함을 알 수 있다.

<30> 이하, 본 발명을 다음의 실시예에 의거하여 더욱 구체화하여 설명하겠는바, 실시예는 본 발명의 예시일 뿐, 본 발명이 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

<31> 실시예 1

<32> 0.01M HCl 수용액 100 g에 테트라에톡시올쏘실리케이트(TEOS) 1160 g을 초기 160 g이 소비될 때 까지는 약 3시간에 걸쳐 천천히 첨가하면서 반응시키고, 나머지 1000 g은 약 1시간에 걸쳐 첨가하고 12시간 교반하여 투명한 용액을 제조하였다. 이 용액을 진공증류 장치를 이용하여 50 °C에서 증류하여 부산물로 생성된 에탄올을 제거하여 점성이 있는 투명한 용액상의 친유성 코어물질을 위한 선구 물질을 제조하였다. 제조된 선구 용액의 점도는 약 35 cp, GPC로 분석한 분자량은 약 3,200 Mw를 나타내었다. 상기 친유성을 가지는 선구 용액에 코어물질(octylmethoxycinnamate)을 20 중량부 혼합 용해하여 유상액을 제조한 후, 내부 겔화제로서 아미노프로필트리에폭시실란(APS)을 상기 혼합용액 대하여 1.0 중량부 혼합하여 내부 겔화제를 함유한 유상액을 제조하였다. 이와 별도의 용기에 계면활성제(Triton X-100) 약 1 중량부 함유한 수용액을 기계식 교반기를 이용하여 약 1000 rpm으로 교반하면서 미량펌프를 이용하여 상기 유상액을 계면활성제를 함유한 수용액에 대하여 20 중량부로 첨가하여 O/W 에멀전을 제조한 후, 약 10 분 반응시킨 후 2시간 정치하고, 하부에 침전된 입자를 여과하여 실온에서 건조하여 분말상의 약 1 ~ 10 μm 크기의 구형 마이크로캡슐을 제조하였다.

<33> 상기 실리카 마이크로캡슐에 대한 전자 현미경(SEM) 사진을 도 1a에 나타내었고, 도 1b는 상기 실리카 마이크로캡슐의 UV/Vis 자외선 흡수 분광도를 나타낸 그림을 나타내었다. 도 1a에 나타난 바와 같이 본 발명의 마이크로캡슐을

구형의 마이크로캡슐 형태를 확인할 수 있었으며, 도 1b는 자외선 흡수제가 잘 캡슐화되어 있음을 확인할 수 있었다.

<34> 실시예 2

<35> 0.01M HCl 수용액 100 g에 테트라에톡시올쏘실리케이트(TEOS) 770 g을 초기 170 g이 소비될 때 까지는 약 3시간에 걸쳐 천천히 첨가하면서 반응시키고, 나머지 600 g은 약 1시간에 걸쳐 첨가하고 12시간 교반하여 투명한 용액을 제조하였다. 이 용액을 진공증류 장치를 이용하여 50 °C에서 증류하여 부산물로 생성된 에탄올을 제거하여 점성이 있는 투명한 용액상의 친수성 코어물질을 위한 선구 물질을 제조하였다. 제조된 선구 용액의 점도는 약 93 cp, GPC로 분석한 분자량은 약 5,500 Mw를 나타내었다. 상기 친수성을 가지는 선구 용액에 코어물질(4-hydroxybenzophenone)을 20 중량부 용해하여 혼합용액을 제조한 후, 내부 겔화제로서 아미노프로필트리에폭시실란(APS)을 상기 혼합용액 대하여 0.5 중량부 혼합하여 내부 겔화제를 함유한 캡슐 제조용 혼합 용액을 제조하였다. 캡슐 제조용 혼합 용액을 제조한 후, 별도의 용기에 시클로헥산에 계면활성제(Span 60)를 약 1.5 중량부 용해하여 용매를 제조한 후 유화기를 이용하여 15,000 rpm으로 유화하면서 미량 펌프를 이용하여 상기 캡슐 제조용 혼합 용액을 10 중량부로 첨가한 후 3분간 유화하여 W/O 에멀전을 제조한 후 기계식 교반기로 1,000 rpm으로 교반하면서 약 20분 교반하면서 반응시키고, 2시간 정치한 후 제조된 입자를 여과하여 실온에서 건조하여 분말상의 마이크로캡슐을 제조하였다. 얻어진 마이크로캡슐은 구형의 5 ~ 15 μm 크기를 가지고 있었다.

<36> 실시예 3 ~ 8 및 비교예 1 ~ 2

<37> 상기 실시예 1과 동일한 공정으로 중요한 실험 변수인 TEOS/H₂O 비, 코어물질의 종류와 함유량, 유화제(W/O 혹은 O/W), 유화 속도, APS의 사용량 등을 중심으로 캡슐 유무 및 캡슐 사이즈에 대하여 실시예 3 ~ 8 및 비교예 1 ~ 2를 표 1에 나타내었다.

<38> 【표 1】

		TEOS/H ₂ O (몰비)	선구용액 (점도/분 자량)	코어물질	유화제	유화속도 (rpm)	APS사용량 (중량부)	캡슐유무
				함유량 (중량부)				캡슐크기 (μ m)
실 시 예	3	2	1.2/1200	Buthyl methoxydibenoylmethane 15	O/W	20,000	0.5	캡슐 가능 1 ~ 5
	4	0.6	120/8600	2-hydroxy-4-methoxybezop heneone 7	W/O	25,000	1.5	캡슐 가능 0.7 ~ 3
	5	0.6	120/8600	TiO ₂ Powder 5	W/O	1,000	2.0	캡슐 가능 10 ~ 30
	6	1.0	32/3200	Buthyl methoxydibenoylmethane 25	O/W	800	1.0	캡슐 가능 20 ~ 50
	7	0.6	120/8600	Risol rubine B 3	W/O	18,000	2.0	캡슐 가능 1 ~ 10
	8	1.5	10/2500	지용성향료 10	O/W	15,000	0.7	캡슐 가능 1 ~ 5
비교예		3.3	1.1/600	octylmethoxycinnamate	O/W	10,000	1.0	캡슐화 불가능
비교예		1.0	32/3200	octylmethoxycinnamate	O/W	15,000	암모니아수 1.0	캡슐화 불가능

2

<39> 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예 3 ~ 8은 구형의 마이크로캡슐이 생성됨을 확인할 수 있었으며, 본 발명의 범위를 벗어난 비교예 1은 캡슐화 공정에서 에멀전 입자의 겔화 속도가 너무 늦어 구형으로 마이크로캡

겔화가 불가능하였다. 비교예 2는 종래 알칼리성 겔화제를 사용한 캡슐제조예이다. 먼저 본 발명의 핵심 공정과 같은 방법으로 암모니아수를 내부겔화제로서 캡슐 제조용 혼합용액에 혼합할 경우 혼합용액의 겔링 현상으로 후속 캡슐화 공정에 적용할 수 없는 문제가 있었다. 또한, 내부겔화제로 적용하는 것이 아니라 종래의 일반적인 에멀전 졸-겔 공정에서의 캡슐화 방법과 같이 먼저 캡슐 제조용 혼합용액을 수용액에 유화한 후 암모니아수를 용매에 주입하는 방법으로 캡슐화가 가능하였지만, 내부겔화제를 사용한 경우에는 캡슐 제조 후 폐수의 pH가 약 8 ~ 9로 약산성을 띠는 반면, 암모니아수를 종래의 방법으로 용매상에 첨가하여 제조한 경우에는 폐수의 pH가 약 12 이상으로 높게 나타나 수질의 부영양화 물질인 N이 다량 배출되는 문제가 있음을 확인하였다.

【발명의 효과】

<40> 상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 실리카 마이크로캡슐 제조방법에서는 가수분해촉매가 포함된 수용액에 테트라에톡시 오르쏘실리케이트를 일정량 첨가하여 가수분해 정도와 분자량을 조정하는 방법으로 코어물질의 친유성 혹은 친수성 특성에 관계없이 실리카로 마이크로캡슐화가 가능한 효과가 있으며, 기존 방법에서 캡슐을 위한 겔화제로 암모니아수와 같은 알칼리 용액을 다량 사용함으로써 야기되는 작업 환경의 열화나 폐수처리 공정의 추가 없이, 코어물질과 선구 용액 혼합액에 일정량의 아미노프로필트리에폭시실란을 사용하는 방법에 의해 환경오염을 최소화 할 수 있다. 또한, 본 발명에서는 미리 균일하게 첨가된 내부

겔화제에 의한 빠른 겔화 속도로 마이크로캡슐 입자의 크기가 매우 균일하며, 입자의 평균 크기를 0.5 ~ 50 μm 로 쉽게 제어가 가능하다.

<41> 따라서, 본 발명의 제조방법은 공정이 단순하고, 알칼리 용액의 다량 사용에 따른 환경오염의 문제를 해결할 수 있으며, 코어물질이 수용성 혹은 지용성에 관계없이 캡슐화가 가능하다.

<42> 또한, 선구용액의 중합도를 조정하거나, 유기물과 하이브리드화하여 캡슐피막의 특성 즉, 투과성 조정에 의한 코어물질의 서방속도 제어, 유연성 부여 등이 가능하여 코어물질의 특성과 피막재의 특성을 조합한 복합 기능화가 가능하다. 이에 따라 무기물 혹은 유-무기 하이브리드 재료를 사용한 코어물질의 캡슐화 방법은 직접 접촉에 의하여 유독성을 가지거나 주위 환경에 불안정한 유기물을 화학적으로 안정한 무기물에 함입시킬 수 있어 인체에 대한 안정성 및 기능성을 부여하며, 다공성을 가진 완전 구형의 실리카 분말을 얻을 수 있어 퍼짐성 및 충전율을 향상시킨다. 따라서, 화장품 재료나, 각종 고분자, 종이 및 페인트 등의 착색제, 충전제 또는 다기능 첨가제로 사용될 수 있다. 또한, 함입된 유기물을 서서히 방출시키거나 반응성을 높이는 방법으로 약제, 향료 담체 및 바이오 센스 등의 기능성 재료 설계 등에도 널리 이용될 수 있는 효과가 있다.

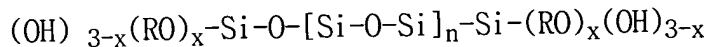
【특허청구범위】

【청구항 1】

가수분해 촉매가 포함된 수용액에 테트라에틸오르쏘실리케이트(TEOS)를 첨가하여 다음 화학식 1로 표시되는 선구 물질이 포함된 선구 용액을 제조한 후,

상기 선구 용액에 코어물질과 아미노프로필트리에폭시실란을 첨가하고, 이를 코어물질과 반대되는 극성을 가지는 용액에 유화 분산시켜 계면에서 졸-겔 반응이 일어나도록 하여 코어물질이 함입되도록 하는 것을 특징으로 하는 실리카 마이크로캡슐의 제조방법:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, 상기 R은 탄소수 1 ~ 10의 알킬기를 나타내고, x는 1, 2 또는 3을 나타내며, n은 100 ~ 1,200의 정수를 나타낸다.

【청구항 2】

제 1 항에 있어서, 상기 테트라에틸오르쏘실리케이트는 가수분해 촉매에 대하여 0.3 ~ 3.0 당량비 범위로 사용하는 것을 특징으로 하는 실리카 마이크로캡슐의 제조방법.

【청구항 3】

제 1 항에 있어서, 상기 코어물질은 친유성 또는 친수성 유기소재 및 무기소재의 물질 중에서 선택된 것을 특징으로 하는 실리카 마이크로캡슐의 제조방법.

【청구항 4】

청구항 1의 방법으로 제조되어진 유기물이 함입된 실리카 마이크로캡슐을 열처리하여 속이 빈형태의 실리카 마이크로 미립구를 제조하는 방법.

【청구항 5】

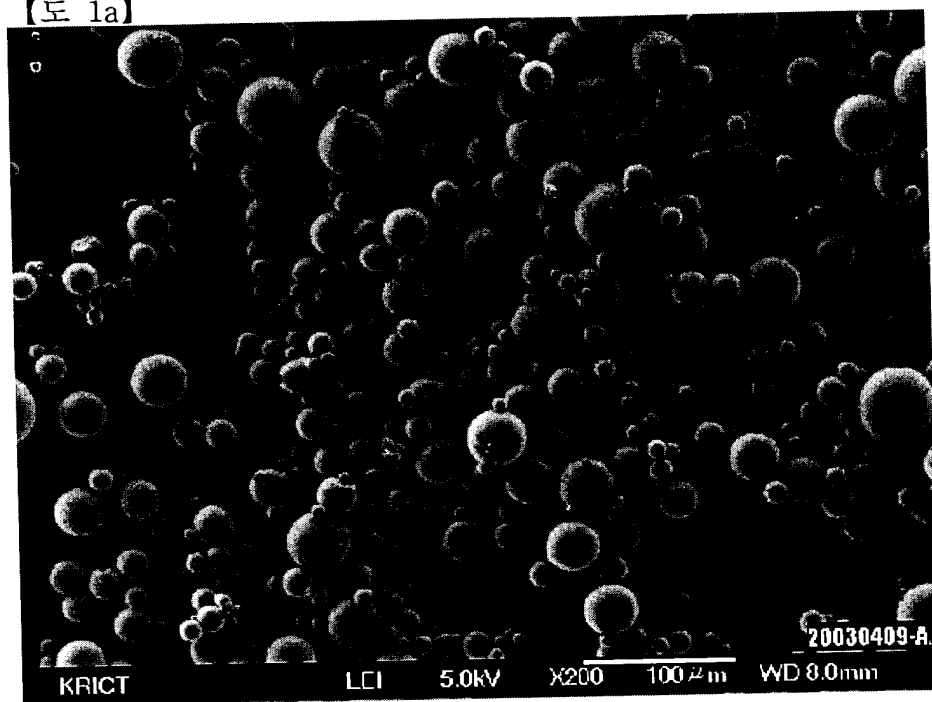
청구항 1의 방법으로 제조되어진 실리카 마이크로캡슐이 함유된 것임을 특징으로 하는 코팅제.

【청구항 6】

청구항 1의 방법으로 제조된 것으로, 유기 자외선 흡수제 또는 차단제가 코어물질로 함입되어 있는 것임을 특징으로 하는 자외선 차단제용 실리카 마이크로캡슐.

【도면】

【도 1a】



【도 1b】

